

(19)

Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 1 356 799 A2

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(43) Date de publication:
29.10.2003 Bulletin 2003/44

(51) Int Cl.7: **A61K 7/02**, A61K 7/032,
A61K 7/48

(21) Numéro de dépôt: **02291066.5**

(22) Date de dépôt: **26.04.2002**

(84) Etats contractants désignés:
AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE TR
Etats d'extension désignés:
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorité: **26.04.2002 FR 0106042**

(71) Demandeur: **L'OREAL**
75008 Paris (FR)

(72) Inventeur: **De la Poterie, Valérie**
77820 Le Châtelet en Brle (FR)

(74) Mandataire: **Kromer, Christophe**
L'OREAL - D.I.P.I.
25-29 Quai Aulagnier
92600 Asnières (FR)

(54) **Composition cosmétique filmogène**

(57) L'invention concerne une composition comprenant, dans un milieu physiologiquement acceptable, un premier polymère semi-cristallin ayant un point de fusion supérieur ou égal à 30 °C, et un deuxième polymère filmogène apte à former un film hydrophobe à température ambiante.

La composition permet d'obtenir un film résistant à l'eau froide et démaquillable à l'eau chaude.

Application pour le maquillage et le soin des matières kératiniques.

EP 1 356 799 A2

Description

[0001] La présente invention concerne une composition cosmétique comprenant un polymère semi-cristallin et un polymère apte à former un film hydrophobe, utilisable comme composition de maquillage ou de soin des matières kératiniques comme la peau, les cils, les sourcils, les cheveux et les ongles, notamment d'êtres humains. L'invention a aussi pour objet un procédé de maquillage ou de soin cosmétique des matières kératiniques.

[0002] La composition peut se présenter sous la forme de mascara, d'eye-liner, de produit pour les lèvres, de fard à joues ou à paupières, de fond de teint, de produit de maquillage du corps, de produit anti-cernes, de produit pour les ongles, de composition de protection solaire, de coloration de la peau, de produit de soin de la peau. Plus spécialement, l'invention porte sur un mascara.

[0003] Il est connu du document WO-A-95/15741 des compositions de mascaras sous forme d'émulsion cire-dans-eau comprenant des tensio-actifs. Toutefois, le film de maquillage obtenu avec ces compositions ne présente pas une bonne résistance à l'eau et le film au contact de l'eau, pendant la baignade ou la douche par exemple, se désagrège en partie en s'effritant ou bien encore en s'étalant autour de l'oeil. L'effritement du film engendre une perte sensible de l'intensité de la couleur du maquillage, obligeant ainsi la consommatrice à renouveler l'application du mascara. L'étalement du film forme, quant à lui, une auréole autour de la zone maquillée très inesthétique. Les larmes et la transpiration provoquent également ces mêmes inconvénients.

[0004] Pour favoriser la tenue à l'eau du maquillage, il est connu du document US-A-4423031 d'utiliser des polymères acryliques en dispersion aqueuse. Néanmoins, le mascara est difficile à démaquiller et nécessite l'emploi de démaquillants spécifiques à base d'huiles ou de solvants organiques. Or ces démaquillants peuvent être irritants pour l'oeil, notamment provoquer des picotements ou laisser un voile sur l'oeil, ou bien encore peuvent laisser sur la peau autour de l'oeil (paupières) un film résiduel gras inconfortable.

[0005] Pour éviter l'emploi de ces démaquillants spécifiques, il est possible d'employer de l'eau et du savon comme le décrit le document WO-A-96/33690 en proposant un mascara comprenant un polymère insoluble dans l'eau et un polymère filmogène hydrosoluble. Toutefois, l'emploi de savon peut provoquer un inconfort oculaire dû à des picotements ou au dépôt d'un voile sur l'oeil. Le savon solubilise aussi le film de maquillage qui s'étale alors autour de l'oeil et forme des auréoles inesthétiques et tache la peau.

[0006] L'emploi d'eau chaude, c'est-à-dire d'eau ayant une température supérieure ou égale à 35 °C (température mesurée à la pression atmosphérique), et notamment allant environ de 35 °C à 50 °C, permet d'éviter les inconvénients des démaquillants connus jusqu'à présents mais les compositions de mascara résistante à l'eau froide décrites précédemment ne sont pas éliminables à l'eau chaude.

[0007] Le but de la présente invention est donc de proposer une composition cosmétique démaquillable à l'eau chaude tout en présentant une bonne tenue à l'eau froide.

[0008] Les inventeurs ont découvert qu'une telle composition pouvait être obtenue en utilisant un polymère filmogène apte à former un film hydrophobe et un polymère semi-cristallin particulier. Après application de la composition sur les matières kératiniques, notamment sur les cils, le maquillage obtenu est bien résistant à l'eau froide, c'est-à-dire à une eau ayant une température inférieure ou égale à 30 °C, lors de baignade par exemple, et/ou aux larmes et/ou à la transpiration. Le maquillage s'élimine facilement avec de l'eau chaude, notamment par frottements avec un coton ou une gaze : le maquillage se décolle facilement des cils et est retiré des cils sans se fragmenter (en forme de gaine) ou sous forme de fragments ou de morceaux. Le maquillage ainsi éliminé ne s'étale pas sur la peau ce qui évite la formation d'auréoles autour de l'oeil ; la peau n'est pas tachée lors du démaquillage et reste propre. Le maquillage s'élimine très simplement avec de l'eau chaude et en particulier avec de l'eau chaude ne contenant pas d'agent détergent tel que les savons. Pour le démaquillage, l'eau chaude utilisée peut être de l'eau de robinet, de l'eau déminéralisée ou bien encore de l'eau minérale portées à une température supérieure ou égale à 35 °C, et notamment allant environ de 35 °C à 50 °C.

[0009] De façon plus précise, l'invention a pour objet une composition comprenant, dans un milieu physiologiquement acceptable, au moins un premier polymère semi-cristallin ayant un point de fusion supérieur ou égal à 30 °C, et au moins un deuxième polymère filmogène apte à former un film hydrophobe à température ambiante.

[0010] L'invention a aussi pour objet l'utilisation d'une composition telle que définie précédemment pour obtenir un film déposé sur les matières kératiniques résistant à l'eau froide et/ou démaquillable à l'eau chaude.

[0011] L'invention a encore pour objet un procédé cosmétique de maquillage ou de soin des matières kératiniques comprenant l'application sur les matières kératiniques d'une composition telle que définie précédemment.

[0012] L'invention a également pour objet l'utilisation d'un premier polymère semi-cristallin ayant un point de fusion supérieur ou égal à 30 °C, et au moins un deuxième polymère filmogène apte à former un film hydrophobe à température ambiante, dans une composition cosmétique de maquillage ou de soin des matières kératiniques, pour obtenir un film déposé sur les matières kératiniques résistant à l'eau froide et/ou démaquillable à l'eau chaude.

[0013] L'invention a aussi pour objet un procédé cosmétique de démaquillage des matières kératiniques maquillées avec une composition telle que définie précédemment, comprenant au moins une étape de rinçage avec de l'eau

chaude portée à une température supérieure ou égale à 35 °C des dites matières kératiniques maquillées.

[0014] Par physiologiquement acceptable, il faut comprendre un milieu compatible avec les matières kératiniques, comme un milieu cosmétique.

5 [0015] Avantageusement, la composition selon l'invention contient peu, voire est exempte, d'agent émulsionnant (tensio-actif), notamment en une teneur inférieure à 0,5 % en poids, par rapport au poids total de la composition. La composition présente ainsi une bonne tenue à l'eau froide. On entend par émulsionnant tout composé amphiphile choisi parmi les composés amphiphiles non-ioniques ayant un HLB (hydrophile-lipophile balance) supérieur ou égale à 10 et les composés amphiphiles ioniques dont la partie hydrophile comprend un contre-ion ayant une masse molaire supérieure ou égale à 50 g/mole.

10 [0016] Le démaquillage à l'eau chaude est obtenu en utilisant un polymère semi-cristallin présentant une transition thermique correspondant à sa température de fusion.

Au dessus de sa température de fusion, le polymère semi-cristallin après son changement d'état rend le film plus sensible à l'eau : le film de maquillage est fragilisé lors du contact avec l'eau chaude et en le frottant, par exemple avec les doigts ou bien avec un tissu ou un coton, le film se désagrège facilement ou se décolle de son support.

15 [0017] Le polymère semi-cristallin peut être présent dans la composition en une teneur allant de 0,1 % à 30 % en poids, par rapport au poids total de la composition, de préférence de 0,5 % à 25 % en poids, et mieux de 1 % à 20 % en poids, voire de 3 % à 15 % en poids.

[0018] Par "polymères", on entend au sens de l'invention des composés comportant au moins 2 motifs de répétition, de préférence au moins 3 motifs de répétition et plus spécialement au moins 10 motifs de répétition.

20 [0019] Par "polymère semi-cristallin", on entend au sens de l'invention, des polymères comportant une partie cristallisable, chaîne pendante cristallisable ou séquence cristallisable dans le squelette, et une partie amorphe dans le squelette et présentant une température de changement de phase réversible du premier ordre, en particulier de fusion (transition solide-liquide). Lorsque la partie cristallisable est sous forme d'une séquence cristallisable du squelette polymérique, la partie amorphe du polymère est sous forme de séquence amorphe ; le polymère semi-cristallin est
25 dans ce cas un copolymère séquencé par exemple du type dibloc, tribloc ou multibloc, comportant au moins une séquence cristallisable et au moins une séquence amorphe. Par "séquence", on entend généralement au moins 5 motifs de répétition identiques. La ou les séquences cristallisables sont alors de nature chimique différente de la ou des séquences amorphes.

[0020] Le polymère semi-cristallin selon l'invention a une température de fusion supérieure ou égale à 30 °C (notamment allant de 30 °C à 80 °C), de préférence allant de 30 °C à 60 °C. Cette température de fusion est une température de changement d'état du premier ordre.

Cette température de fusion peut être mesurée par toute méthode connue et en particulier à l'aide d'un calorimètre à balayage différentiel (D.S.C).

30 [0021] De façon avantageuse, le ou les polymères semi-cristallins auxquelles s'applique l'invention présentent une masse moléculaire moyenne en nombre supérieure ou égale à 1 000.

[0022] De façon avantageuse, le ou les polymères semi-cristallins de la composition de l'invention ont une masse moléculaire moyenne en nombre Mn allant de 2 000 à 800 000, de préférence de 3 000 à 500 000, mieux de 4 000 à 150 000, notamment inférieure à 100 000, et mieux de 4 000 à 99 000. De préférence, ils présentent une masse moléculaire moyenne en nombre supérieure à 5 600, allant par exemple de 5 700 à 99 000.

40 [0023] Par "chaîne ou séquence cristallisable", on entend au sens de l'invention une chaîne ou séquence qui si elle était seule passerait de l'état amorphe à l'état cristallin, de façon réversible, selon qu'on est au-dessus ou en dessous de la température de fusion. Une chaîne au sens de l'invention est un groupement d'atomes, pendant ou latéral par rapport au squelette du polymère. Une séquence est un groupement d'atomes appartenant au squelette, groupement constituant un des motifs répétitif du polymère. Avantageusement, la "chaîne pendante cristallisable" peut être chaîne
45 comportant au moins 6 atomes de carbone.

[0024] De préférence, la ou les séquences ou chaînes cristallisables des polymères semi-cristallins représentent au moins 30 % du poids total de chaque polymère et mieux au moins 40 %. Les polymères semi-cristallins de l'invention à séquences cristallisables sont des polymères, séquencés ou multiséquencés. Ils peuvent être obtenus par polymérisation de monomère à double liaisons réactives (ou éthyléniques) ou par polycondensation. Lorsque les polymères
50 de l'invention sont des polymères à chaînes latérales cristallisables, ces derniers sont avantagement sous forme aléatoire ou statistique.

[0025] De préférence, les polymères semi-cristallins de l'invention sont d'origine synthétique. En outre, ils ne comportent pas de squelette polysaccharidique. De façon générale, les motifs (chaînes ou séquences) cristallisables des polymères semi-cristallins selon l'invention, proviennent de monomère(s) à séquence(s) ou chaîne(s) cristallisable(s),
55 utilisé(s) pour la fabrication des polymères semi-cristallins.

[0026] Selon l'invention, le polymère semi-cristallin à bas point de fusion et le polymère semi-cristallin à haut point de fusion sont choisis parmi les copolymères séquencés comportant au moins une séquence cristallisable et au moins une séquence amorphe, les homopolymères et les copolymères portant au moins une chaîne latérale cristallisable

par motif de répétition, leurs mélanges.

[0027] Les polymères semi-cristallins utilisables dans l'invention sont en particulier :

- 5 - les copolymères séquencés de polyoléfines à cristallisation contrôlée, notamment ceux dont les monomères sont décrits dans EP-A-0 951 897.
- les polycondensats et notamment de type polyester, aliphatique ou aromatique ou copolyester aliphatique/aromatique,
- les homo- ou co-polymères portant au moins une chaîne latérale cristallisable et les homo- ou co-polymères portant dans le squelette au moins une séquence cristallisable, comme ceux décrits dans le document US-A-5 156 911,
- 10 - les homo- ou co-polymères portant au moins une chaîne latérale cristallisable en particulier à groupement(s) fluoré(s) tels que décrits dans le document WO-A-01/19333,

et leurs mélanges. Dans ces deux derniers cas, la ou les chaînes latérales ou séquences cristallisables sont hydrophobes.

15

A) Polymères semi-cristallins à chaînes latérales cristallisables

[0028] On peut citer en particulier ceux définis dans le document US-A-5156911 et WO-A-01/19333. Ce sont des homopolymères ou copolymères comportant de 50 à 100 % en poids de motifs résultant de la polymérisation d'un ou plusieurs monomères porteurs de chaîne latérale hydrophobe cristallisable.

20

Ces homo- ou co-polymères sont de toute nature du moment qu'ils présentent les conditions indiquées précédemment.

25

Ils peuvent résulter :

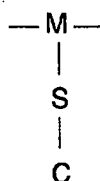
25

- de la polymérisation notamment radicalaire d'un ou plusieurs monomères à double(s) liaison(s) réactive(s) ou éthyléniques vis-à-vis d'une polymérisation, à savoir à groupe vinylique, (méth)acrylique ou allylique.
- de la polycondensation d'un ou plusieurs monomères porteurs de groupes co-réactifs (acide carboxylique ou sulfonique, alcool, amine ou isocyanate), comme par exemple les polyesters, les polyuréthanes, les polyéthers, les polyurées, les polyamides.

30

[0029] D'une façon générale, ces polymères sont choisis notamment parmi les homopolymères et copolymères résultant de la polymérisation d'au moins un monomère à chaîne(s) cristallisable(s) qui peut être représenté par la formule X :

35



40

avec M représentant un atome du squelette polymérique, S représentant un espaceur, C représentant un groupe cristallisable.

45

[0030] Les chaînes « -S-C » cristallisables peuvent être aliphatiques ou aromatiques, éventuellement fluorées ou perfluorées. « S » représente notamment un groupe $(\text{CH}_2)_n$ ou $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n$ ou (CH_2O) , linéaire ou ramifié ou cyclique, avec n entier allant de 0 à 22. De préférence « S » est un groupe linéaire. De préférence, « S » et « C » sont différents.

50

[0031] Lorsque les chaînes « -S-C » cristallisables sont des chaînes aliphatiques hydrocarbonées, elles comportent des chaînes alkyle hydrocarbonées à au moins 11 atomes de carbone et au plus 40 atomes de carbone et mieux au plus 24 atomes de carbone. Il s'agit notamment de chaînes aliphatiques ou chaînes alkyle possédant au moins 12 atomes de carbone et de préférence, il s'agit de chaînes alkyle en C_{14} - C_{24} . Lorsqu'il s'agit de chaînes alkyle fluorées ou perfluorées, elles comportent au moins 6 atomes de carbone fluorés et notamment au moins 11 atomes de carbone dont au moins 6 atomes de carbone sont fluorés.

55

[0032] Comme exemple de polymères ou copolymères semi-cristallins à chaîne(s) cristallisable(s), on peut citer ceux résultant de la polymérisation d'un ou plusieurs monomères suivants : les (méth)acrylates d'alkyle saturés avec le groupe alkyle en C_{14} - C_{24} , les (méth)acrylates de perfluoroalkyle avec un groupe alkyle perfluoro en C_{11} - C_{15} , les N-

alkyl (méth)acrylamides avec le groupe alkyle en C₁₄ à C₂₄ avec ou sans atome de fluor, les esters vinyliques à chaînes alkyle ou perfluoro (alkyle) avec le groupe alkyle en C₁₄ à C₂₄ (avec au moins 6 atomes de fluor pour une chaîne perfluoro alkyle), les éthers vinyliques à chaînes alkyle ou perfluoro (alkyle) avec le groupe alkyle en C₁₄ à C₂₄ et au moins 6 atomes de fluor pour une chaîne perfluoro alkyle, les alpha-oléfines en C₁₄ à C₂₄ comme par exemple l'octa-

5 décène, les para-alkyl styrènes avec un groupe alkyle comportant de 12 à 24 atomes de carbone, leurs mélanges.
 [0033] Lorsque les polymères résultent d'une polycondensation, les chaînes cristallisables hydrocarbonées et/ou fluorées telles que définies ci-dessus, sont portées par un monomère qui peut être un diacide, un diol, une diamine, un di-isocyanate.

10 [0034] Lorsque les polymères objets de l'invention sont des copolymères, ils contiennent, en plus, de 0 à 50 % de groupes Y ou Z résultant de la copolymérisation :

α) de Y qui est un monomère polaire ou non polaire ou un mélange des deux :

15 Lorsque Y est un monomère polaire, c'est soit un monomère porteur de groupes polyoxyalkylénés (notamment oxyéthyléné et/ou oxypropyléné), un (méth)acrylate d'hydroxyalkyle comme l'acrylate d'hydroxyéthyle, le (méth)acrylamide, un N-alkyl(méth)acrylamide, un N,N-dialkyl(méth)acrylamide comme par exemple le N,N-diisopropylacrylamide ou la N-vinyl-pyrrolidone (NVP), le N-vinyl caprolactame, un monomère porteur d'au moins un groupe acide carboxylique comme les acides (méth)acryliques, crotonique, itaconique, maléique, fumarique ou porteur d'un groupe anhydride d'acide carboxylique comme l'anhydride maléique, et leurs mélanges.

20 Lorsque Y est un monomère non polaire il peut être un ester du type (méth)acrylate d'alkyle linéaire ramifié ou cyclique, un ester vinylique, un alkyl vinyl éther, une alpha-oléfine, le styrène ou styrène substitué par un groupe alkyle en C₁ à C₁₀, comme l'α-méthylstyrène, un macromonomère du type polyorganosiloxane à insaturation vinylique.

Par "alkyle", on entend au sens de l'invention un groupement saturé notamment en C₈ à C₂₄, sauf mention exprès, et mieux en C₁₄ à C₂₄.

30 β) de Z qui est un monomère polaire ou un mélange de monomères polaires. Dans ce cas, Z a la même définition que le "Y polaire" défini ci-dessus.

De préférence, les polymères semi-cristallins à chaîne latérale cristallisable sont des homopolymères d'alkyl (méth)acrylate ou d'alkyl(méth)acrylamide avec un groupe alkyle tel que défini ci-dessus, et notamment en C₁₄-C₂₄, des copolymères de ces monomères avec un monomère hydrophile de préférence de nature différente de l'acide (méth)acrylique comme la N-vinylpyrrolidone ou l'hydroxyéthyl (méth)acrylate et leurs mélanges.

B) Les polymères portant dans le squelette au moins une séquence cristallisable

40 [0035] Ces polymères sont notamment des copolymères séquencés constitués d'au moins 2 séquences de nature chimique différente dont l'une est cristallisable.

- On peut utiliser les polymères séquencés définis dans le brevet US-A-5 156 911 ;
- Les copolymères séquencés d'oléfine ou de cyclooléfine à chaîne cristallisable comme ceux issus de la polymérisation séquencée de :

45 cyclobutène, cyclohexène, cyclooctène, norbornène (c'est-à-dire bicyclo(2,2,1)heptène-2), 5-méthylnorbornène, 5-éthylnorbornène, 5,6-diméthylnorbornène, 5,5,6-triméthyl norbornène, 5-éthylidène-norbornène, 5-phényl-norbornène, 5-benzylnorbornène, 5-vinyl norbornène, 1,4,5,8-diméthano-1,2,3,4,4a,5,8a-octahydronaphtalène, dicyclopentadiène ou leurs mélanges,

50 avec l'éthylène, le propylène, le 1-butène, le 3-méthyl-1-butène, le 1-hexène, le 4-méthyl-1-pentène, le 1-octène, le 1-décène, le 1-éicosène ou leurs mélanges,

et en particulier les copoly(éthylène/norbornène) blocs et les terpolymères (éthylène/propylène/éthylidène-norbornène) blocs. On peut aussi utiliser ceux résultants de la copolymérisation séquencée d'au moins 2 α-oléfines en C₂-C₁₆ et mieux en C₂-C₁₂ et encore mieux en C₄-C₁₂ tels que ceux cités précédemment et en particulier les bipolymères séquencés d'éthylène et d'1-octène.

- Les copolymères peuvent être des copolymères présentant au moins une séquence cristallisable, le reste du copolymère étant amorphe (à température ambiante). Ces copolymères peuvent, en outre, présenter deux sé-

quences cristallisables de nature chimique différente. Les copolymères préférés sont ceux qui possèdent à la fois à température ambiante, une séquence cristallisable et une séquence amorphe à la fois hydrophobe et lipophile réparties séquentiellement ; on peut citer par exemple les polymères possédant une des séquences cristallisables et une des séquences amorphes suivantes :

- Séquence cristallisable par nature : a) polyester comme les poly(alkylène téréphtalate), b) polyoléfine comme les polyéthylènes ou polypropylènes.
- Séquence amorphe et lipophile comme les polyoléfines ou copoly(oléfine)s amorphes telles que le poly(isobutylène), le polybutadiène hydrogéné, le poly(isoprène) hydrogéné.

[0036] Comme exemple de tels copolymères à séquence cristallisable et à séquence amorphe distinctes, on peut citer :

α) les copolymères séquencés poly(ε-caprolactone)-b-poly(butadiène), utilisés de préférence hydrogénés, tels que ceux décrits dans l'article "Melting behavior of poly(ε-caprolactone)-block-polybutadiène copolymers" de S. Nojima, *Macromolécules*, 32, 3727-3734 (1999).

β) les copolymères séquencés poly(butylène-téréphtalate)-b-poly(isoprène) hydrogénés séquencés ou multiséquencés, cités dans l'article "Study of morphological and mechanical properties of PP/PBT" de B. Boutevin et al., *Polymer Bulletin*, 34, 117-123(1995).

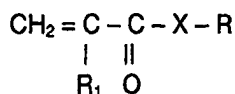
γ) les copolymères séquencés poly(éthylène)-b-copoly(éthylène/propylène) cités dans les articles "Morphology of semi-crystalline block copolymers of ethylene(ethylene-alt-propylene)" de P. Rangarajan et al., *Macromolécules*, 26, 4640-4645 (1993) et "Polymer aggregates with crystalline cores : the system poly(ethylene)-poly(ethylene-propylene)" de P. Richter et al., *Macromolécules*, 30, 1053-1068 (1997).

δ) les copolymères séquencés poly(éthylène)-b-poly(éthyléthylène) cités dans l'article général "Cristallization in block copolymers" de I.W. Hamley, *Advances in Polymer Science*, vol 148, 113-137 (1999).

[0037] Les polymères semi-cristallins de la composition de l'invention peuvent être ou non réticulés en partie du moment que le taux de réticulation ne gêne pas leur dissolution ou dispersion dans la phase grasse liquide par chauffage au-dessus de leur température de fusion. Il peut s'agir alors d'une réticulation chimique, par réaction avec un monomère multifonctionnel lors de la polymérisation. Il peut aussi s'agir d'une réticulation physique qui peut alors être due soit à l'établissement de liaisons type hydrogène ou dipolaire entre des groupes portés par le polymère comme par exemple les interactions dipolaires entre ionomères carboxylates, ces interactions étant en faible quantité et portées par le squelette du polymère ; soit à une séparation de phase entre les séquences cristallisables et les séquences amorphes, portées par le polymère.

[0038] De préférence, les polymères semi-cristallins de la composition selon l'invention sont non réticulés.

[0039] Selon un mode particulier de réalisation de l'invention, le polymère est choisi parmi les copolymères résultant de la polymérisation d'au moins un monomère à chaîne cristallisable choisi parmi les (méth)acrylates d'alkyle saturés en C₁₄ à C₂₄, les (méth)acrylates de perfluoroalkyle en C₁₁ à C₁₅, les N alkyl (méth)acrylamides en C₁₄ à C₂₄ avec ou sans atome de fluor, les esters vinyliques à chaînes alkyle ou perfluoroalkyle en C₁₄ à C₂₄, les éthers vinyliques à chaînes alkyle ou perfluoroalkyle en C₁₄ à C₂₄, les alpha-oléfines en C₁₄ à C₂₄, les para-alkyl styrènes avec un groupe alkyle comportant de 12 à 24 atomes de carbone, avec au moins un ester ou amide d'acide monocarboxylique en C₁ à C₁₀ éventuellement fluoré, qui peut être représenté par la formule suivante :



dans laquelle R₁ est H ou CH₃, R représente un groupe alkyle en C₁-C₁₀ éventuellement fluoré et X représente O, NH ou NR₂, où R₂ représente un groupe alkyle en C₁-C₁₀ éventuellement fluoré.

[0040] Selon un mode plus particulier de réalisation de l'invention, le polymère est issu d'un monomère à chaîne cristallisable choisi parmi les (méth)acrylates d'alkyle saturés en C₁₄ à C₂₂.

[0041] Avantagusement, le polymère semi-cristallin présent dans la composition selon l'invention n'est pas une polycaprolactone.

[0042] A titre d'exemple particulier de polymère semi-cristallin structurant utilisable dans la composition selon l'invention, on peut citer les produits Intelimer® de la société Landec décrits dans la brochure "Intelimer® polymers", Landec IP22 (Rev. 4-97). Ces polymères sont sous forme solide à température ambiante (25°C). Ils sont porteurs de

chaînes latérales cristallisables et présentent la formule X précédente.

[0043] Les polymères semi-cristallins peuvent être notamment :

5 ceux décrits dans les exemples 3, 4, 5, 7, 9, 13 du brevet US-A-5 156 911 à groupement -COOH, résultant de la copolymérisation d'acide acrylique et d'alkyl(méth)acrylate en C₅ à C₁₆ et plus particulièrement de la copolymérisation :

- d'acide acrylique, d'hexadécylacrylate et d'isodécylacrylate dans un rapport pondéral 1/16/3,
- d'acide acrylique et de pentadécylacrylate dans un rapport pondéral 1/19,
- 10 · d'acide acrylique, d'hexadécylacrylate, éthylacrylate dans un rapport pondéral 2,5/76,5/20,
- d'acide acrylique, d'hexadécylacrylate et de méthylacrylate dans un rapport pondéral 5/85/10,
- d'acide acrylique et de octadécylméthacrylate dans un rapport pondéral 2,5/97,5,
- d'hexadécylacrylate, de monométhyl éther de méthacrylate polyéthylèneglycol à 8 motifs d'éthylèneglycol, et d'acide acrylique dans un rapport pondéral 8,5/1/0,5.

15

[0044] On peut aussi utiliser le structure « O » de National Starch tel que celui décrit dans le document US-A-5 736 125 de point de fusion 44°C ainsi que les polymères semi-cristallins à chaînes pendantes cristallisables comportant des groupements fluorés tels que décrits dans les exemples 1, 4, 6, 7 et 8 du document WO-A-01/19333.

20 **[0045]** On peut encore utiliser les polymères semi-cristallins de bas point de fusion obtenus par copolymérisation d'acrylate de stéaryle et d'acide acrylique ou de NVP tels que décrits dans le document US-A-5 519 063 ou EP-A-550745 et plus spécialement ceux décrits dans les exemples 1 et 2, ci-après, de préparation de polymère, de température de fusion respectivement de 40°C et 38°C.

[0046] On peut aussi utiliser les polymères semi-cristallins obtenus par copolymérisation de l'acrylate de béhényle et de l'acide acrylique ou de NVP tels que décrits dans les documents US-A-5519063 et EP-A-550745 et plus spécialement ceux décrits dans les exemples 3 et 4, ci-après, de préparation de polymère, de température de fusion respectivement de 60°C et 58°C.

25 **[0047]** De préférence, les polymères semi-cristallins à bas point de fusion et/ou ceux à haut point de fusion ne comportent pas de groupement carboxylique.

[0048] Selon l'invention, la composition comprend également un polymère filmogène apte à former un film hydrophobe, appelé aussi deuxième polymère filmogène.

30 **[0049]** Dans la présente demande, on entend par "polymère filmogène apte à former un film à température ambiante" un polymère apte à former, à 25 °C, à lui seul ou en présence d'agent auxiliaire de filmification, un film continu et adhérent sur un support, notamment sur les matières kératiniques.

[0050] Par "polymère filmogène apte à former un film hydrophobe", on entend un polymère dont le film a une solubilité dans l'eau à 25 °C inférieure à 1 % en poids.

35 **[0051]** Le deuxième polymère filmogène peut être choisi parmi les polymères synthétiques, notamment les polymères radicalaires ou les polycondensats, les polymères d'origine naturelle, et leurs mélanges.

[0052] Par polymère filmogène radicalaire, on entend un polymère obtenu par polymérisation de monomères à insaturation notamment éthylénique (à l'inverse des polycondensats).

40 Les polymères filmogènes de type radicalaires peuvent être notamment des polymères, ou des copolymères, vinyliques, notamment des polymères acryliques.

[0053] Les polymères filmogènes vinyliques peuvent résulter de la polymérisation de monomères à insaturation éthylénique ayant au moins un groupement acide et/ou des esters de ces monomères acides et/ou des amides de ces monomères acides.

45 **[0054]** Comme monomère porteur de groupement acide, on peut utiliser des acides carboxyliques insaturés α,β -éthyléniques tels que l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide crotonique, l'acide maléique, l'acide itaconique. On utilise de préférence l'acide (méth)acrylique et l'acide crotonique, et plus préférentiellement l'acide (méth)acrylique.

[0055] Les esters de monomères acides sont avantageusement choisis parmi les esters de l'acide (méth)acrylique (encore appelé les (méth)acrylates), notamment des (méth)acrylates d'alkyle, en particulier d'alkyle en C₁-C₃₀, qui peut être linéaire, ramifié ou cyclique, de préférence en C₁-C₂₀, des (méth)acrylates d'aryle, en particulier d'aryle en C₆-C₁₀, des (méth)acrylates d'hydroxyalkyle, en particulier d'hydroxyalkyle en C₂-C₆.

Parmi les (méth)acrylates d'alkyle, on peut citer le méthacrylate de méthyle, le méthacrylate d'éthyle, le méthacrylate de butyle, le méthacrylate d'isobutyle, le méthacrylate d'éthyl-2 hexyle, le méthacrylate de lauryle, le (méth)acrylate de cyclohexyle.

50 Parmi les (méth)acrylates d'hydroxyalkyle, on peut citer l'acrylate d'hydroxyéthyle, l'acrylate de 2-hydroxypropyle, le méthacrylate d'hydroxyéthyle, le méthacrylate de 2-hydroxypropyle.

Parmi les (méth)acrylates d'aryle, on peut citer l'acrylate de benzyle et l'acrylate de phényle.

Les esters de l'acide (méth)acrylique particulièrement préférés sont les (méth)acrylates d'alkyle.

[0056] Selon la présente invention, le groupement alkyle des esters peut être soit fluoré, soit perfluoré, c'est-à-dire qu'une partie ou la totalité des atomes d'hydrogène du groupement alkyle sont substitués par des atomes de fluor.

[0057] Comme amides des monomères acides, on peut par exemple citer les (méth)acrylamides, et notamment les N-alkyl (méth)acrylamides, en particulier d'alkyl en C₁-C₂₀. Parmi les N-alkyl (méth)acrylamides, on peut citer le N-éthyl acrylamide, le N-t-butyl acrylamide et le N-octyl acrylamide, le N-undécylacrylamide.

[0058] Les polymères filmogènes vinyliques peuvent également résulter de l'homopolymérisation ou de la copolymérisation d'au moins un monomère choisi parmi les esters vinyliques, les oléfines (y compris les oléfines fluorées), les éthers vinyliques et les monomères styréniques. En particulier, ces monomères peuvent être polymérisés avec des monomères acides et/ou leurs esters et/ou leurs amides, tels que ceux mentionnés précédemment.

Comme exemple d'esters vinyliques, on peut citer l'acétate de vinyle, le néodécanoate de vinyle, le pivalate de vinyle, le benzoate de vinyle et le t-butyl benzoate de vinyle.

Parmi les oléfines, on peut citer l'éthylène, le propylène, le butène, l'isobutène, l'octène, l'octadécène, les polyoléfines fluorées comme le tétrafluoroéthylène, le fluorure de vinylidène, l'hexafluoropropène, le chlorotrifluoroéthylène.

Comme monomères styréniques, on peut citer le styrène et l'alpha-méthyl styrène.

[0059] La liste des monomères donnée n'est pas limitative et il est possible d'utiliser tout monomère connu de l'homme du métier entrant dans les catégories de monomères acryliques et vinyliques (y compris les monomères modifiés par une chaîne siliconée).

[0060] On peut ainsi citer, parmi les polycondensats utilisables comme polymère filmogène, les polyuréthanes anioniques, cationiques, non-ioniques ou amphotères, les polyuréthanes-acryliques, les polyuréthanes-polyvinylpyrrolidones, les polyester-polyuréthanes, les polyéther-polyuréthanes, les polyurées, les polyurée/polyuréthanes, et leurs mélanges.

Le polyuréthane filmogène peut être, par exemple, un copolymère polyuréthane, polyurée/uréthane, ou polyurée, aliphatique, cycloaliphatique ou aromatique, comportant seule ou en mélange :

- au moins une séquence d'origine polyester aliphatique et/ou cycloaliphatique et/ou aromatique, et/ou,
- au moins une séquence siliconée, ramifiée ou non, par exemple polydiméthylsiloxane ou polyméthylphénylsiloxane, et/ou
- au moins une séquence comportant des groupes fluorés.

[0061] Parmi les polycondensats filmogènes, on peut également citer les polyesters, les polyesters amides, les polyesters à chaîne grasse, les polyamides, et les résines époxyesters, les résines résultant de la condensation de formaldéhyde avec une arylsulfonamide, les résines aryl-sulfonamide époxy.

[0062] Les polyesters peuvent être obtenus, de façon connue, par polycondensation d'acides dicarboxyliques avec des polyols, notamment des diols.

L'acide dicarboxylique peut être aliphatique, alicyclique ou aromatique. On peut citer comme exemple de tels acides : l'acide oxalique, l'acide malonique, l'acide diméthylmalonique, l'acide succinique, l'acide glutarique, l'acide adipique, l'acide pimélique, l'acide 2,2-diméthylglutarique, l'acide azélaïque, l'acide subérique, l'acide sébacique, l'acide fumarique, l'acide maléique, l'acide itaconique, l'acide phthalique, l'acide dodécanedioïque, l'acide 1,3-cyclohexanedicarboxylique, l'acide 1,4-cyclohexanedicarboxylique, l'acide isophthalique, l'acide téréphthalique, l'acide diglycolique, l'acide thiodipropionique, l'acide 2,5-naphtalenedicarboxylique, l'acide 2,6-naphtalenedicarboxylique. Ces monomères acide dicarboxylique peuvent être utilisés seuls ou en combinaison d'au moins deux monomères acide dicarboxylique. Parmi ces monomères, on choisit préférentiellement l'acide phthalique, l'acide isophthalique, l'acide téréphthalique.

[0063] Le diol peut être choisi parmi les diols aliphatiques, alicycliques, aromatiques. On utilise de préférence un diol choisi parmi : l'éthylène glycol, le diéthylène glycol, le triéthylène glycol, le 1,3-propanediol, le cyclohexane diméthanol, le 4-butanediol.

Comme autres polyols, on peut utiliser le glycérol, le pentaérythritol, le sorbitol, le triméthylol propane.

[0064] Les polyesters amides peuvent être obtenus de manière analogue aux polyesters, par polycondensation de diacides avec des diamines ou des amino alcools. Comme diamine, on peut utiliser l'éthylènediamine, l'hexaméthylènediamine, la méta- ou para-phénylènediamine. Comme aminoalcool, on peut utiliser la monoéthanolamine.

[0065] Le polyester peut en outre comprendre au moins un monomère portant au moins un groupement -SO₃M, avec M représentant un atome d'hydrogène, un ion ammonium NH₄⁺ ou un ion métallique, comme par exemple un ion Na⁺, Li⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Cu²⁺, Fe²⁺, Fe³⁺. On peut utiliser notamment un monomère aromatique bifonctionnel comportant un tel groupement -SO₃M.

[0066] Le noyau aromatique du monomère aromatique bifonctionnel portant en outre un groupement -SO₃M tel que décrit ci-dessus peut être choisi par exemple parmi les noyaux benzène, naphtalène, anthracène, diphenyl, oxydiphenyl, sulfonyldiphenyl, méthylènediphenyl. On peut citer comme exemple de monomère aromatique bifonctionnel portant en outre un groupement -SO₃M : l'acide sulfoisophthalique, l'acide sulfotéréphthalique, l'acide sulfophthalique, l'acide 4-sulfonaphtalène-2,7-dicarboxylique.

On préfère utiliser dans les compositions objet de l'invention des copolymères à base d'isophtalate/sulfoisophtalate, et plus particulièrement des copolymères obtenus par condensation de di-éthylèneglycol, cyclohexane di-méthanol, acide isophtalique, acide sulfoisophtalique. De tels polymères sont vendus par exemple sous le nom de marque Eastman AQ par la société Eastman Chemical Products.

5 [0067] Le polymère hydrophobe synthétique peut également être un polymère siliconé, par exemple de type polyorganopolysiloxane.

[0068] Les polymères d'origine naturelle, éventuellement modifiés, peuvent être choisis parmi la résine shellac, la gomme de sandaraque, les dammars, les élémis, les copals, les polymères cellulosiques tels que la nitrocellulose, l'acétate de cellulose, l'acétobutyrate de cellulose, l'acétopropionate de cellulose, l'éthyl cellulose, et leurs mélanges.

10 [0069] On peut également utiliser comme polymère filmogène les polymères siliconés filmogènes.

[0070] Selon une première variante de réalisation de l'invention, le deuxième polymère peut être présent sous forme de particules solides dispersées dans un milieu aqueux. Par polymère sous forme de particules en dispersion aqueuse, connu généralement sous le nom de latex ou pseudolatex, on entend une phase contenant de l'eau et éventuellement un composé soluble dans l'eau, dans laquelle est dispersé directement le polymère sous forme de particules.

15 [0071] La taille des particules de polymères en dispersion aqueuse peut aller de 10 nm à 500 nm, et de préférence de 20 nm à 300 nm.

[0072] Le milieu aqueux peut être constitué essentiellement d'eau ou bien encore comprendre également un mélange d'eau et de solvant miscible à l'eau comme les monoalcools inférieurs ayant de 1 à 5 atomes de carbone, les glycols ayant de 2 à 8 atomes de carbone, les cétones en C₃-C₄, les aldéhydes en C₂-C₄. Il représente, en pratique, de 5 % à 94,9 % en poids, par rapport au poids total de la composition.

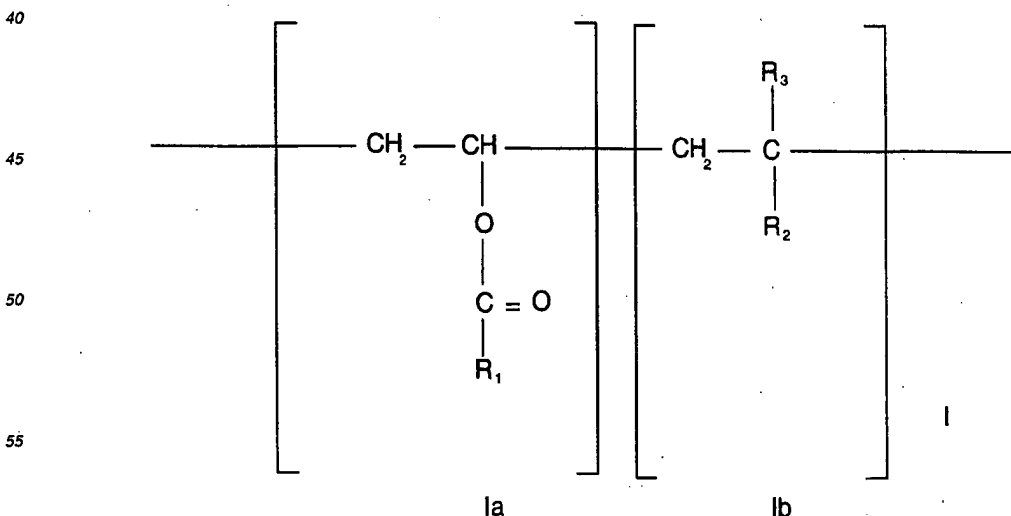
20 [0073] Comme polymère filmogène en dispersion aqueuse, on peut utiliser les polymères acryliques vendus sous les dénominations NEOCRYL XK-90®, NEOCRYL A-1070®, NEOCRYL A-1090®, NEOCRYL BT-62®, NEOCRYL A-1079®, NEOCRYL A-523® par la société AVECIA-NEORESINS, DOW LATEX 432® par la société DOW CHEMICAL, ou bien encore les polyuréthanes tels que les polyester-polyuréthanes vendus sous les dénominations "AVALURE UR-405®", "AVALURE UR-410®", "AVALURE UR-425®", "SANCURE 2060®" par la société GOODRICH, les polyéther-polyuréthanes vendus sous les dénominations "SANCURE 878®", "AVALURE UR-450®" par la société GOODRICH, "NEOREZ R 970®" par la société ICI, les polyuréthanes-acrylique vendus sous la dénomination NEOREZ R-989® par la société AVECIA-NEORESINS.

25 [0074] Il est également possible d'utiliser des polymères dits alcali-solubles en veillant à ce que le pH de la composition soit ajusté pour maintenir ces polymères à l'état de particules en dispersion aqueuse.

[0075] La composition selon l'invention peut comprendre un agent auxiliaire de filmification favorisant la formation d'un film avec les particules du polymère filmogène. Un tel agent de filmification peut être choisi parmi tous les composés connus de l'homme du métier comme étant susceptibles de remplir la fonction recherchée, et notamment être choisi parmi les agents plastifiants et les agents de coalescence.

35 [0076] Selon une deuxième variante de réalisation de l'invention, le deuxième polymère filmogène, appelé encore polymère liposoluble, peut être présent sous forme solubilisé dans une phase grasse liquide.

[0077] A titre d'exemple de polymère liposoluble, on peut citer les polymères correspondant à la formule (I) suivante :



dans laquelle :

- R_1 représente une chaîne hydrocarbonée saturée, linéaire ou ramifiée, ayant de 1 à 19 atomes de carbone ;
- R_2 représente un radical pris dans le groupe constitué par :
 - a) $-O-CO-R_4$, R_4 ayant la même signification que R_1 mais est différent de R_1 dans un même copolymère,
 - b) $-CH_2-R_5$, R_5 représentant une chaîne hydrocarbonée saturée, linéaire ou ramifiée, ayant de 5 à 25 atomes de carbone,
 - c) $-O-R_6$, R_6 représentant une chaîne hydrocarbonée saturée, ayant de 2 à 18 atomes de carbone, et
 - d) $-CH_2-O-CO-R_7$, R_7 représentant une chaîne hydrocarbonée saturée, linéaire ou ramifiée, ayant de 1 à 19 atomes de carbone,
- R_3 représente un atome d'hydrogène quand R_2 représente les radicaux a), b) ou c) ou R_3 représente un radical méthyle quand R_2 représente le radical d), ledit copolymère devant être constitué d'au moins 15 % en poids d'au moins un monomère dérivé d'un motif (Ia) ou d'un motif (Ib) dans lesquels les chaînes hydrocarbonées, saturées ou ramifiées, ont au moins 7 atomes de carbone.

[0078] Les copolymères de formule (I) résultent de la copolymérisation d'au moins un ester vinylique (correspondant au motif Ia) et d'au moins un autre monomère (correspondant au motif Ib) qui peut être une α -oléfine, un alkylvinyléther ou un ester allylique ou méthallylique.

[0079] Lorsque dans le motif (Ib) R_2 est choisi parmi les radicaux $-CH_2-R_5$, $-O-R_6$ ou $-CH_2-O-CO-R_7$ tels que définis précédemment, le copolymère de formule (I) peut être constitué de 50 à 95 % en moles d'au moins un motif (Ia) et de 5 à 50 % en moles d'au moins un motif (Ib).

[0080] Les copolymères de formule (I) peuvent également résulter de la copolymérisation d'au moins un ester vinylique et d'au moins un autre ester vinylique différent du premier. Dans ce cas, ces copolymères peuvent être constitués de 10 à 90 % en moles d'au moins un motif (Ia) et de 10 à 90 % en moles d'au moins un motif (Ib) dans lequel R_2 représente le radical $-O-CO-R_4$.

[0081] Parmi les esters vinyliques conduisant au motif de formule (Ia), ou au motif de formule (Ib) dans lequel $R_2 = -O-CO-R_4$, on peut citer l'acétate de vinyle, le propionate de vinyle, le butanoate de vinyle, l'octanoate de vinyle, le décanoate de vinyle, le laurate de vinyle, le stéarate de vinyle, l'isostéarate de vinyle, le diméthyl-2, 2 octanoate de vinyle, et le diméthylpropionate de vinyle.

[0082] Parmi les α -oléfines conduisant au motif de formule (Ib) dans lequel $R_2 = -CH_2-R_5$, on peut citer l'octène-1, le dodécène-1, l'octadécène-1, l'eicosène-1, et les mélanges d' α -oléfines ayant de 22 à 28 atomes de carbone.

[0083] Parmi les alkylvinyléthers conduisant au motif de formule (Ib) dans lequel $R_2 = -O-R_6$, on peut citer l'éthylvinyléther, le n-butylvinyléther, l'isobutylvinyléther, le décylvinyléther, le dodécylvinyléther, le cétylvinyléther et l'octadécylvinyléther.

[0084] Parmi les esters allyliques ou méthallyliques conduisant au motif de formule (Ib) dans lequel $R_2 = -CH_2-O-CO-R_7$, on peut citer les acétates, les propionates, les diméthylpropionates, les butyrates, les hexanoates, les octanoates, les décanoates, les laurates, les diméthyl-2, 2 pentanoates, les stéarates et les eicosanoates d'allyle et de méthallyle.

[0085] Les copolymères de formule (I) peuvent également être réticulés à l'aide de certains types de réticulants qui ont pour but d'augmenter sensiblement leur poids moléculaire.

[0086] Cette réticulation est effectuée lors de la copolymérisation et les réticulants peuvent être soit du type vinylique, soit du type allylique ou méthallylique. Parmi ceux-ci, on peut citer en particulier le tétraallyloxyéthane, le divinylbenzène, l'octanedioate de divinyle, le dodécanedioate de divinyle, et l'octadécanedioate de divinyle.

[0087] Parmi les différents copolymères de formule (I) utilisables dans la composition selon l'invention, on peut citer les copolymères : acétate de vinyle/stéarate d'allyle, l'acétate de vinyle/laurate de vinyle, acétate de vinyle/stéarate de vinyle, acétate de vinyle/octadécène, acétate de vinyle/octadécylvinyléther, propionate de vinyle/laurate d'allyle, propionate de vinyle/laurate de vinyle, stéarate de vinyle/octadécène-1, acétate de vinyle/dodécène-1, stéarate de vinyle/éthylvinyléther, propionate de vinyle/cétyl vinyle éther, stéarate de vinyle/acétate d'allyle, diméthyl-2, 2 octanoate de vinyle/laurate de vinyle, diméthyl-2, 2 pentanoate d'allyle/laurate de vinyle, diméthyl propionate de vinyle/stéarate de vinyle, diméthyl propionate d'allyle/stéarate de vinyle, propionate de vinyle/stéarate de vinyle, réticulé avec 0,2 % de divinyl benzène, diméthyl propionate de vinyle/laurate de vinyle, réticulé avec 0,2 % de divinyl benzène, acétate de vinyle/octadécyl vinyl éther, réticulé avec 0,2 % de tétraallyloxyéthane, acétate de vinyle/stéarate d'allyle, réticulé avec 0,2 % de divinyl benzène, acétate de vinyle/octadécène-1 réticulé avec 0,2 % de divinyl benzène et propionate

d'allyle/stéarate d'allyle réticulé avec 0,2 % de divinyl benzène.

[0088] Comme polymères filmogènes liposolubles, on peut également citer les homopolymères liposolubles, et en particulier ceux résultant de l'homopolymérisation d'esters vinyliques ayant de 9 à 22 atomes de carbone ou d'acrylates ou de méthacrylates d'alkyle, les radicaux alkyles ayant de 10 à 20 atomes de carbone.

5 **[0089]** De tels homopolymères liposolubles peuvent être choisis parmi le polystéarate de vinyle, le polystéarate de vinyle réticulé à l'aide de divinylbenzène, de diallyléther ou de phtalate de diallyle, le poly(méth)acrylate de stéaryle, le poly(méth)acrylate de lauryle, ces poly(méth)acrylates pouvant être réticulés à l'aide de diméthacrylate de l'éthylène glycol ou de tétraéthylène glycol.

10 **[0090]** Les copolymères et homopolymères liposolubles définis précédemment sont connus et notamment décrits dans la demande FR-A-2262303 ; ils peuvent avoir un poids moléculaire moyen en poids allant de 2.000 à 500.000 et de préférence de 4.000 à 200.000.

[0091] Comme polymères filmogènes liposolubles utilisables dans l'invention, on peut également citer les polyalkylènes et notamment les copolymères d'alcènes en C₂-C₂₀, différents de la cire de polyoléfine définie en a), comme le polybutène, les alkylcelluloses avec un radical alkyle linéaire ou ramifié, saturé ou non en C₁ à C₈ comme l'éthylcellulose et la propylcellulose, les copolymères de la vinylpyrrolidone (VP) et notamment les copolymères de la vinylpyrrolidone et d'alcène en C₂ à C₄₀ et mieux en C₃ à C₂₀. A titre d'exemple de copolymère de VP utilisable dans l'invention, on peut citer le copolymère de VP/acétate vinyle, VP/méthacrylate d'éthyle, la polyvinylpyrrolidone (PVP) butylée, VP/méthacrylate d'éthyle/acide méthacrylique, VP/hexadécène, VP/triacontène, VP/styrène, VP/acide acrylique/méthacrylate de lauryle.

20 **[0092]** De préférence, la phase grasse liquide comprend une phase grasse liquide volatile, éventuellement en mélange avec une phase grasse liquide non volatile.

[0093] Par "phase grasse volatile", on entend tout milieu non aqueux susceptible de s'évaporer de la peau en moins d'une heure. Cette phase volatile comporte notamment des huiles ayant une pression de vapeur, à température ambiante et pression atmosphérique allant de 10⁻³ à 300 mm de Hg (0,13 Pa à 40 000 Pa).

25 **[0094]** La phase grasse liquide dans laquelle est dispersé le polymère, peut être constituée de toute huile physiologiquement acceptable et en particulier cosmétiquement acceptable, notamment choisie parmi les huiles d'origine minérale, animale, végétale ou synthétique, carbonées, hydrocarbonées, fluorées et/ou siliconées, seules ou en mélange dans la mesure où elles forment un mélange homogène et stable et où elles sont compatibles avec l'utilisation envisagée.

30 **[0095]** La phase grasse liquide totale de la composition peut représenter de 5 % à 98 % en poids, par rapport au poids total de la composition et de préférence de 20 à 85 % en poids. La partie non volatile peut représenter de 0 à 80 % (notamment de 0,1 à 80 %) du poids total de la composition et mieux de 1 à 50%.

35 **[0096]** Comme phase grasse liquide utilisable dans l'invention, on peut ainsi citer les esters d'acide gras, les acides gras supérieurs, les alcools gras supérieurs, les polydiméthylsiloxane (PDMS), éventuellement phénylées telles que les phényltriméthicones, ou éventuellement substitués par des groupements aliphatiques et/ou aromatiques, éventuellement fluorés, ou par des groupements fonctionnels tels que des groupements hydroxyle, thiol et/ou amine ; les polysiloxanes modifiés par des acides gras, des alcools gras ou des polyoxyalkylènes, les silicones fluorées, les huiles perfluorées.

40 **[0097]** Avantagusement, on peut utiliser une ou plusieurs huiles volatiles à température ambiante. Après évaporation de ces huiles, on obtient un dépôt filmogène souple, non collant. Ces huiles volatiles facilitent, en outre, l'application de la composition sur les fibres kératiniques comme les cils.

[0098] Ces huiles volatiles peuvent être des huiles hydrocarbonées, des huiles siliconées comportant éventuellement des groupements alkyle ou alkoxy en bout de chaîne siliconée ou pendante.

45 **[0099]** Comme huile de silicone volatile utilisable dans l'invention, on peut citer les silicones linéaires ou cycliques ayant de 2 à 7 atomes de silicium, ces silicones comportant éventuellement des groupes alkyle ou alkoxy ayant de 1 à 10 atomes de carbone. on peut citer notamment l'octaméthylcyclotétrasiloxane, le décaméthylcyclopentasiloxane, l'hexadécaméthylcyclohexasiloxane, l'heptaméthylhexyltrisiloxane, l'heptaméthyl-octyltrisiloxane.

[0100] Comme huile hydrocarbonée volatile, on peut citer les isoparaffines en C₈-C₁₆ telles que les 'ISOPARs', les PERMETYLs et notamment l'isododécane.

50 **[0101]** Ces huiles volatiles peuvent être présentes dans la composition en une teneur allant de 5 à 94,9 % du poids total de la composition, et mieux de 20 à 85 %.

[0102] Le deuxième polymère filmogène peut être présent en une teneur en matière sèche allant de 5 % à 60 % en poids, par rapport au poids total de la composition, de préférence de 10 % à 45 % en poids, et mieux de 15 % à 35 % en poids.

55 **[0103]** Avantagusement, le premier polymère semi-cristallin et le deuxième polymère filmogène peuvent être présents dans la composition selon un rapport pondéral deuxième polymère filmogène / premier polymère semi-cristallin allant de 90/10 à 10/90, de préférence de 70/30 à 30/70, et mieux de 60/40 à 40/60.

[0104] La composition peut également comprendre au moins une matière colorante comme les composés pulvéru-

lents et/ou les colorants liposolubles, par exemple à raison de 0,01 à 50 % du poids total de la composition. Les composés pulvérulents peuvent être choisis parmi les pigments et/ou les nacrés habituellement utilisés dans les compositions cosmétiques. Avantageusement, les composés pulvérulents représentent de 0,1 à 25 % du poids total de la composition et mieux de 1 à 20 %.

5 [0105] Les pigments peuvent être blancs ou colorés, minéraux et/ou organiques. On peut citer, parmi les pigments minéraux, le dioxyde de titane, éventuellement traité en surface, les oxydes de zirconium ou de cérium, ainsi que les oxydes de fer ou de chrome, le violet de manganèse, le bleu outremer, l'hydrate de chrome et le bleu ferrique. Parmi les pigments organiques, on peut citer le noir de carbone, les pigments de type D & C, et les laques à base de carmin de cochenille, de baryum, strontium, calcium, aluminium.

10 [0106] Les pigments nacrés peuvent être choisis parmi les pigments nacrés blancs tels que le mica recouvert de titane, ou d'oxychlorure de bismuth, les pigments nacrés colorés tels que le mica titane avec des oxydes de fer, le mica titane avec notamment du bleu ferrique ou de l'oxyde de chrome, le mica titane avec un pigment organique du type précité ainsi que les pigments nacrés à base d'oxychlorure de bismuth.

15 [0107] La composition peut également comprendre des charges qui peuvent être choisies parmi celles bien connues de l'homme du métier et couramment utilisées dans les compositions cosmétiques. Les charges peuvent être minérales ou organiques, lamellaires ou sphériques. On peut citer le talc, le mica, la silice, le kaolin, les poudres de Nylon (Orgasol de chez Atochem), de poly-β-alanine et de polyéthylène, le Téflon, la lauroyl-lysine, l'amidon, le nitrure de bore, les poudres de polymères de tétrafluoroéthylène, les microsphères creuses telles que l'Expancel (Nobel Industrie), le polytrap (Dow Corning) et les microbilles de résine de silicone (Tospearls de Toshiba, par exemple), le carbonate de calcium précipité, le carbonate et l'hydro-carbonate de magnésium, l'hydroxyapatite, les microsphères de silice creuses (SILICA BEADS de MAPRECOS), les microcapsules de verre ou de céramique, les savons métalliques dérivés d'acides organiques carboxyliques ayant de 8 à 22 atomes de carbone, de préférence de 12 à 18 atomes de carbone, par exemple le stéarate de zinc, de magnésium ou de lithium, le laurate de zinc, le myristate de magnésium.

25 [0108] La composition peut contenir, en outre, tout additif usuellement utilisés dans de telles compositions tels que les épaississants, les conservateurs, les parfums, les filtres solaires, les agents antiradicaux-libres, les cires, les huiles, les agents hydratants, les vitamines, les protéines, les plastifiants, les sequestrants, les céramides, les agents alcalinisants ou acidifiants, les émoullients.

[0109] Bien entendu, l'homme du métier veillera à choisir ce ou ces éventuels composés complémentaires, et/ou leur quantité, de manière telles que les propriétés avantageuses de la composition selon l'invention ne soient pas, ou substantiellement pas, altérées par l'adjonction envisagée.

30 [0110] L'invention est illustrée plus en détail dans les exemples suivants.

Test de mesure de la résistance à l'eau d'un film :

35 [0111] On étale une couche de composition de 300 μm d'épaisseur (avant séchage) d'une surface de 9 cm X 9 cm sur une plaque de verre d'une surface de 10 cm X 10 cm, on laisse sécher pendant 24 heures à 30 °C et 50 % d'humidité relative. Après séchage, on place la plaque dans un cristalliseur d'un diamètre de 19 cm et d'une contenance de 2 litres rempli d'un litre d'eau posé sur un agitateur magnétique chauffant vendu sous la dénomination RCT basic par la société IKA labor technik.

40 [0112] Puis on place sur le film un barreau aimanté cylindrique lisse en PTFE (longueur 6 cm ; diamètre 1 cm). On règle la vitesse d'agitation en position 5. La température de l'eau est contrôlée à l'aide d'un thermomètre à la température de 20 °C ou de 40 °C. Au temps $t_0 = 0$, on débute l'agitation. On mesure le temps t (exprimé en minutes) au bout duquel le film commence à se détacher ou se décoller de la plaque ou lorsque l'on observe un trou de la taille du barreau magnétique d'agitation, c'est-à-dire lorsque le trou a un diamètre de 6 cm. Le test est arrêté si au bout de 2 heures le film reste intact. La résistance à l'eau du film correspond au temps t mesuré exprimé en minute.

Test de reprise en eau d'un film :

50 [0113] On étale une couche de composition de 300 μm d'épaisseur (avant séchage) déposée sur une plaque puis séchée pendant 24 heures à 30 °C et à 50 % d'humidité relative ; des morceaux d'environ 1 cm² découpés dans le film sec sont pesés (mesure de la masse M1) puis immergés dans l'eau, à 20 °C ou à 40 °C, pendant 10 minutes ; après immersion, le morceau de film est essuyé pour éliminer l'excédent d'eau en surface puis pesé (mesure de la masse M2). La différence M2 - M1 correspond à la quantité d'eau absorbée par le film.

55 La reprise en eau du film est égale à $[(M2 - M1) / M1] \times 100$ et est exprimée en pourcentage de poids d'eau par rapport au poids du film.

Exemples de fabrication de polymères semi-cristallins**Exemple 1 : Polymère acide de point de fusion de 40°C**

5 [0114] Dans un réacteur d'1/ muni d'une agitation centrale avec ancre, d'un réfrigérant et d'un thermomètre, on introduit 120g de Parléam que l'on chauffe de la température ambiante à 80°C en 45 min. A 80°C, on introduit en 2h le mélange C₁ suivant :

10 40g de cyclohexane + 4g de Triganox 141 [2,5 bis (2-éthyl hexanoyl peroxy) - 2,5 - diméthyl hexane].

30 min après le début de la coulée du mélange C₁, on introduit en 1h30 le mélange C₂ constitué de :

15 190g d'acrylate de stéaryle + 10g d'acide acrylique + 400 g de cyclohexane.

A la fin des deux coulées, on laisse agir 3h supplémentaires à 80°C puis on distille à pression atmosphérique la totalité du cyclohexane présent dans le milieu réactionnel.

20 On obtient alors le polymère à 60 % en poids en matière active dans le Parléam. Sa masse moléculaire moyenne en poids M_w est de 35 000 exprimée en équivalent polystyrène et sa température de fusion T_f est de 40°C ± 1°C, mesurée par D.S.C.

Exemple 2 : Polymère basique de point de fusion de 38°C

25 [0115] On applique le même mode opératoire que dans l'exemple 1, sauf que l'on utilise de la N-Vinyl Pyrrolidone en lieu et place de l'acide acrylique.

Le polymère obtenu est à 60% en poids en matière active dans le Parléam, sa masse moléculaire moyenne en poids M_w est de 38 000 et sa T_f de 38°C.

Exemples 3 et 4 :

[0116] On a testé les polymères semi-cristallins des exemples 1 et 2 dans la composition suivante :

- 35 - Polyuréthane en dispersion aqueuse vendu sous la dénomination AVALURE UR 425 par la société GOODRICH à 49 % en poids de matières actives 14 g MA
- Polymère semi-cristallin 10 g MA
- Hydroxyéthylcellulose 1,9 g
- Oxyde de fer noir 5 g
- Propylène glycol 5 g
- 40 - Conservateurs qs
- Eau qsp 100 g

[0117] Pour chaque composition, on a mesuré la résistance (notée RES) à l'eau froide (20 °C) et à l'eau chaude (40 °C), et la reprise en eau (notée REP) du film à 20 °C et à 40 °C, conformément aux protocoles décrits précédemment.

45 [0118] On a obtenu les résultats suivants :

Exemple	3	4
Polymère semi-cristallin	exemple 1	exemple 2
RES 20 °C (en minute)	40	100
RES 40 °C (en minute)	3	15
REP 20 °C (en %)	30,8	20,4
REP 40 °C (en %)	54,5	32,5

[0119] On constate que pour chaque composition le film de maquillage est bien moins résistant en présence d'eau

EP 1 356 799 A2

à 40 °C (eau chaude) qu'en présence d'eau à température ambiante (eau froide). De plus, le film reprend plus d'eau à la température de 40 °C qu'à 20 °C. Le maquillage est donc résistant à l'eau froide et se démaquille facilement à l'eau chaude.

5 [0120] Chaque composition a également été appliquée sur les cils : le maquillage obtenu se démaquille facilement à l'eau chaude (40 °C) sous forme de gaine.

Exemple 5 :

10 [0121] On a préparé un mascara ayant la composition suivante :

- Polyuréthane en dispersion aqueuse vendu sous la dénomination AVALURE UR 425 par la société GOODRICH à 49 % en poids de matières actives 18 g MA
- Polymère semi-cristallin de l'exemple 2 15 g MA
- Hydroxyéthylcellulose 1,9 g
- 15 - Oxyde de fer noir 5 g
- Propylène glycol 5 g
- Conservateurs qs
- Eau qsp 100 g

20 cette composition forme un film ayant une résistance (notée RES) à l'eau froide (20 °C) égale à 80 minutes et une résistance à l'eau chaude (40 °C) égale à 12 minutes, mesurées conformément au protocole décrit précédemment. On constate que le film de maquillage obtenu est bien moins résistant en présence d'eau à 40 °C (eau chaude) qu'en présence d'eau à température ambiante (eau froide). Le maquillage est donc résistant à l'eau froide et plus facilement démaquillable à l'eau chaude.

25 [0122] Chaque composition a également été appliquée sur les cils : le maquillage obtenu se démaquille facilement à l'eau chaude (40 °C) sous forme de gaine.

Revendications

- 30
1. Composition comprenant, dans un milieu physiologiquement acceptable, un premier polymère semi-cristallin ayant un point de fusion supérieur ou égal à 30 °C, et un deuxième polymère filmogène apte à former un film hydrophobe à température ambiante.
 - 35 2. Composition selon la revendication 1, **caractérisée par le fait que** le polymère semi-cristallin a un point de fusion allant de 30 °C à 80 °C, de préférence allant de 30 °C à 60 °C.
 3. Composition selon l'une des revendications précédentes, dans laquelle le polymère semi-cristallin présente une masse moléculaire moyenne en nombre supérieur ou égale à 1 000.
 - 40 4. Composition selon l'une des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** le polymère semi-cristallin a une masse moléculaire moyenne en nombre allant de 3 000 à 500 000 et mieux de 4 000 à 150 000.
 - 45 5. Composition selon l'une des revendications précédentes, dans laquelle le polymère semi-cristallin comporte i) un squelette polymérique et ii) au moins une chaîne latérale cristallisable et/ou une séquence organique cristallisable faisant partie du squelette dudit polymère semi-cristallin.
 6. Composition selon l'une des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** le polymère semi-cristallin est choisi parmi les copolymères séquencés comportant au moins une séquence cristallisable et au moins une séquence amorphe, les homopolymères et les copolymères portant au moins une chaîne latérale cristallisable par motif de répétition, leurs mélanges.
 - 50 7. Composition selon l'une des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** la séquence cristallisable est de nature différente de la séquence amorphe.
 - 55 8. Composition selon l'une des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** le polymère semi-cristallin est choisi parmi :

- les copolymères séquencés de polyoléfines à cristallisation contrôlée,
- les polycondensats polyesters aliphatiques ou aromatiques et les copolyesters aliphatiques/aromatiques,
- les homo- ou co-polymères portant au moins une chaîne latérale cristallisable,
- leurs mélanges.

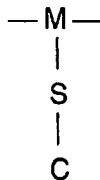
5

9. Composition selon l'une des revendications précédentes, **caractérisée en ce** le polymère semi-cristallin est choisi parmi les homopolymères et copolymères comportant de 50 à 100 % en poids de motifs résultant de la polymérisation de un ou plusieurs monomères porteurs de de chaîne(s) latérale(s) hydrophobe(s) cristallisable(s).

10

10. Composition selon l'une des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** le polymère semi-cristallin est choisi parmi les homopolymères et copolymères séquencés résultant de la polymérisation d'au moins un monomère à séquence(s) amorphe(s) ou chaîne(s) latérale(s) cristallisable(s) par motif de répétition, leur mélanges de formule X :

15



20

25

avec M représentant un atome du squelette polymérique, S représentant un espaceur, C représentant un groupe cristallisable et leurs mélanges, avec « S-C » représentant une chaîne alkyle à au moins 11 atomes de carbone, éventuellement fluorée ou perfluorée.

30

11. Composition selon l'une des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** le polymère semi-cristallin est choisi parmi les polymères résultant de la polymérisation d'au moins un monomère choisi parmi l'acide acrylique, méthacrylique, crotonique, itaconique, maléique, l'anhydride maléique et leurs mélanges.

35

12. Composition selon l'une des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** le polymère semi-cristallin est choisi parmi les homopolymères et copolymères résultant de la polymérisation d'au moins un monomère à séquence cristallisable choisis parmi les (méth)acrylates d'alkyle saturés en C₁₄-C₂₄, les (méth)acrylates de perfluoroalkyle en C₁₁-C₁₅, les N-alkyl (méth)acrylamides en C₁₄ à C₂₄ avec ou sans atome de fluor, les esters vinyliques à chaînes alkyle ou perfluoroalkyle en C₁₄ à C₂₄, les éthers vinyliques à chaînes alkyle ou perfluoroalkyle en C₁₄ à C₂₄, les alpha-oléfines en C₁₄ à C₂₄, les para-alkyl styrènes avec un groupe alkyle comportant de 12 à 24 atomes de carbone, leurs mélanges.

40

45

13. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** le polymère semi-cristallin est choisi parmi les copolymères résultant de la polymérisation d'au moins un monomère à chaîne cristallisable choisis parmi les (méth)acrylates d'alkyle saturés en C₁₄ à C₂₄, les (méth)acrylates de perfluoroalkyle en C₁₁ à C₁₅, les N-alkyl (méth)acrylamides en C₁₄ à C₂₄ avec ou sans atome de fluor, les esters vinyliques à chaînes alkyle ou perfluoroalkyle en C₁₄ à C₂₄, les éthers vinyliques à chaîne alkyle ou perfluoroalkyle en C₁₄ à C₂₄, les alpha-oléfines en C₁₄ à C₂₄, les para-alkyl styrènes avec un groupe alkyle comportant de 12 à 24 atomes de carbone, avec au moins un ester ou amide d'acide monocarboxylique en C₁ à C₁₀ éventuellement fluoré.

50

14. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisée par le fait que** le polymère semi-cristallin est choisi parmi les homopolymères d'alkyl(méth)acrylate ou d'alkyl(méth)acrylamide avec un groupe alkyle en C₁₄ à C₂₄, les copolymères de ces monomères avec un monomère hydrophile.

55

15. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisée en par le fait que** les polymères semi-cristallins sont des copolymères d'alkyl(méth)acrylate ou d'alkyl(méth)acrylamide avec un groupe alkyle en C₁₄ à C₂₄ avec un monomère hydrophile de nature différente de l'acide (méth)acrylique comme la N-vinylpyrrolidone ou l'hydroxyéthyl (méth)acrylate, et leurs mélanges.

16. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** le polymère semi-

cristallin est issu d'un monomère à chaîne cristallisable choisi parmi les (méth)acrylates d'alkyle saturés en C₁₄ à C₂₂.

17. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** le polymère semi-cristallin a une chaîne organique cristallisable et/ou une séquence cristallisable représentant au moins 30 % du poids total du polymère.
18. Composition selon l'une des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** le polymère semi-cristallin est présent en une teneur allant de 0,1 à 30 % en poids, par rapport au poids total de la composition, et mieux allant de 0,5 à 25 % en poids, et encore mieux allant de 1 % à 20 % en poids.
19. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisée par le fait que** le deuxième polymère filmogène est choisi dans le groupe formé par les polymères radicalaires, les polycondensats, les polymères d'origine naturelle et leurs mélanges.
20. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisée par le fait que** le deuxième polymère filmogène est choisi dans le groupe formé par les polymères vinyliques, les polyuréthanes, les polyesters, les polymères cellulosiques.
21. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisée par le fait que** le deuxième polymère filmogène se présente sous la forme de particules solides en dispersion aqueuse.
22. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisée par le fait que** le deuxième polymère filmogène est un polyuréthane sous forme de particules en dispersion aqueuse.
23. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisée par le fait que** le deuxième polymère filmogène est solubilisé dans une phase grasse liquide.
24. Composition selon la revendication 23, **caractérisée par le fait que** la phase grasse liquide est constituée d'huiles d'origine minérale, animale, végétale ou synthétique, hydrocarbonées, fluorées et/ou siliconées, seules ou en mélange.
25. Composition selon l'une des revendications 23 ou 24 **caractérisée par le fait que** la phase grasse liquide contient au moins une huile volatile à température ambiante.
26. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisée par le fait que** le deuxième polymère filmogène est présent en une teneur allant de 5 % à 60 % en poids, par rapport au poids total de la composition.
27. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisée par le fait que** le deuxième polymère filmogène est présent en une teneur allant de 10 % à 45 % en poids, par rapport au poids total de la composition, et de préférence de 15 % à 35 % en poids.
28. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisée par le fait que** le premier polymère semi-cristallin et le deuxième polymère filmogène sont présents dans la composition selon un rapport pondéral deuxième polymère filmogène / premier polymère semi-cristallin allant de 90/10 à 10/90, de préférence de 70/30 à 30/70, et mieux de 60/40 à 40/60.
29. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisée par le fait qu'elle comprend**, en outre, au moins un additif choisi dans le groupe formé par les épaississants, les matières colorantes, les conservateurs, les parfums, les filtres solaires, les agents antiradicaux-libres, les cires, les huiles, les agents hydratants, les vitamines, les protéines, les plastifiants, les sequestrants, les céramides, les agents alcalinisants ou acidifiants, les émoullients.
30. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisée par le fait qu'elle se présente** sous la forme de mascara, d'eye-liner, de produit pour les lèvres, de fard à joues ou à paupières, de fond de teint, de produit de maquillage du corps, de produit anti-cernes, de produit pour les ongles, de composition de protection solaire, de coloration de la peau, de produit de soin de la peau.

31. Mascara comprenant, dans un milieu physiologiquement acceptable, un premier polymère semi-cristallin ayant un point de fusion supérieur ou égal à 30 °C, et un deuxième polymère filmogène apte à former un film hydrophobe à température ambiante.
- 5 32. Procédé cosmétique de maquillage ou de soin des matières kératiniques comprenant l'application sur les matières kératiniques d'une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 31.
33. Utilisation d'une composition selon l'une des revendications 1 à 31 pour obtenir un film déposé sur les matières kératiniques résistant à l'eau froide et/ou démaquillable à l'eau chaude.
- 10 34. Utilisation d'un premier polymère semi-cristallin ayant un point de fusion supérieur ou égal à 30 °C, et au moins un deuxième polymère filmogène apte à former un film hydrophobe à température ambiante, dans une composition cosmétique de maquillage ou de soin des matières kératiniques, pour obtenir un film déposé sur les matières kératiniques résistant à l'eau froide et/ou démaquillable à l'eau chaude.
- 15 35. Procédé cosmétique de démaquillage des matières kératiniques maquillées avec une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 31, comprenant au moins une étape de rinçage avec de l'eau chaude portée à une température allant de 35 °C à 50 °C desdites matières kératiniques maquillées.
- 20 36. Procédé selon la revendication 35, caractérisé par le fait que l'eau chaude ne contient pas d'agent détergent.

25

30

35

40

45

50

55